

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-186320

(P2004-186320A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 31/04	H O 1 L 31/04 X	4 G 0 7 2
C O 1 B 33/12	C O 1 B 33/12 C	4 J 0 3 8
C O 9 D 1/00	C O 9 D 1/00	5 F 0 5 1
H O 1 L 21/20	H O 1 L 21/20	5 F 0 5 2
H O 1 L 21/208	H O 1 L 21/208 Z	5 F 0 5 3
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)		

(21) 出願番号 特願2002-350155 (P2002-350155)
 (22) 出願日 平成14年12月2日(2002.12.2)

(71) 出願人 000004178
 J S R 株式会社
 東京都中央区築地五丁目6番10号
 (71) 出願人 000005049
 シャープ株式会社
 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号
 (71) 出願人 597114270
 株式会社国際基盤材料研究所
 神奈川県川崎市川崎区南渡田町1番1号
 (74) 代理人 100080609
 弁理士 大島 正孝
 (72) 発明者 松木 安生
 東京都中央区築地二丁目11番24号
 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン膜形成用組成物および太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 所望の膜厚を有する、太陽電池用の多結晶シリコン膜を効率的且つ簡便に形成するための組成物、多結晶シリコン膜の製造法および太陽電池を提供すること。

【解決手段】 下記式



ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、nは1以上の整数でありそしてmは(2n-2)、2nまたは(2n+2)である、

で表される高次シラン、シクロペンタシラン、ダングリングボンド密度が 1×10^{17} 個/cm³以下であるシリコン粒子および分散媒を含有する太陽電池用シリコン膜形成用組成物、この組成物の塗膜を加熱、光照射して多結晶シリコン膜を製造する方法並びに多結晶シリコン膜を含む太陽電池。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式

$$Si_n X_m \cdots (1)$$

ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、nは1以上の整数であり、mは(2n-2)、2nまたは(2n+2)である、

で表される高次シラン、シクロペンタシラン、ダングリングボンド密度が 1×10^{17} 個/cm³以下であるシリコン粒子および分散媒を含有することを特徴とする太陽電池用シリコン膜形成用組成物。

【請求項2】

上記シリコン粒子が予め表面エッチング除去された結晶性シリコン粒子である請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

上記シリコン粒子が結晶性シリコン塊を液体窒素中で粉碎したものである請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】

上記シリコン粒子の粒子径が0.35~2μmのものを含む請求項1または2に記載の組成物。

【請求項5】

上記シリコン粒子がIII族もしくはV族の原子を $10^{10} \sim 10^{21}$ atom/cm³含有する請求項1または2に記載の組成物。 20

【請求項6】

上記高次シランが、下記式(1)-1

$$Si_i X_{2i+2} \cdots (1)-1$$

ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、iは2~10の整数である、

で表される鎖状シラン化合物、下記式(1)-2

$$Si_j X_{2j} \cdots (1)-2$$

ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、jは3~10の整数である、

で表される環状シラン化合物 および下記式(1)-3

$$Si_k X_k \cdots (1)-3$$

ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、kは6~10の偶数である、

で表されるかご状シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物に、150~450nmの波長の光を含む放射線を照射して得られる請求項1または2に記載の組成物。 30

【請求項7】

基体上に、(a)請求項1に記載の組成物を塗布し、次いで得られた塗膜を熱および/または光で処理することを特徴とする、多結晶シリコン膜の形成方法。

【請求項8】

請求項7に記載の方法で形成された多結晶シリコン膜の少なくとも一層を太陽電池セル内に含むことを特徴とする太陽電池。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はシリコン膜形成用組成物および太陽電池に関する。さらに詳しくは、特定のシリコン粒子を含有するシリコン膜形成用組成物およびその組成物を用いて製造した多結晶シリコン膜を備えた太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、太陽電池の製造等に用いられるアモルファスシリコン膜や多結晶シリコン膜の形成方法としては、モノシランガスやジシランガスの熱CVD(Chemical Vapo 50

れ DePosition) 法、プラズマCVD法あるいは光CVD法等が利用されている。一般的にはポリシリコン膜の形成には熱CVD法(J. Vac. Sci. Technol. 14巻1082頁(1977年)参照)が、またアモルファスシリコン膜の形成にはプラズマCVD法(Solid State Com. 17巻1193頁(1975年)参照)が広く用いられている。

【0003】

しかし、これらのCVD法によるシリコン膜の形成においては、(i)気相反応を用いるため気相でシリコン粒子の副生による装置の汚染や異物の発生が生じ、生産歩留まりが低い、(ii)原料がガス状であるため表面に凹凸のある基板には均一膜厚のものが得られにくい、(iii)膜の形成速度が遅いため生産性が低い、(iv)プラズマCVD法においては複雑で高価な高周波発生装置や真空装置などが必要である、などの問題があり更なる改良が待たれていた。

【0004】

また、材料面では毒性、反応性の高いガス状の水素化ケイ素を用いるため取り扱いに難点があるのみでなく、ガス状であるため密閉状の真空装置が必要である。一般にこれらの装置は大掛かりなもので装置自体が高価であるのみならず、真空系やプラズマ系に多大のエネルギーを消費するため製品のコスト高につながっている。

【0005】

近年、これに対して真空系を使わずに液体状の水素化ケイ素を塗布する方法が提案されている。特開平1-29661号公報には冷却した基板上にガス状の原料を液体化して吸着させ、化学的に活性な原子状の水素と反応させてシリコン系の薄膜を形成する方法が開示されている。この方法には、原料の水素化ケイ素について気化と冷却を続けて行うため複雑な装置が必要になるのみならず、膜厚の制御が困難であるという問題がある。

【0006】

また、特開平7-267621号公報には、低分子量の液体状水素化ケイ素を基板に塗布する方法が開示されている。この方法は系が不安定なために取り扱いに難点があるとともに、水素化ケイ素を液体状で使用するため、大面積基板に應用する場合に均一膜厚を得るのが困難である。

【0007】

一方、固体状の水素化ケイ素ポリマーの例が英国特許GB-2077710Aに報告されている。この方法では溶媒に不溶なポリマーを使用しているためコーティング法によって膜を形成することはできない。

【0008】

さらに、太陽電池などに用いるための多結晶シリコン膜の製造は、上記のとおり、モノシランガスやジシランガスを原料とした熱CVD法によるか、またはプラズマCVD法等により先ずアモルファスシリコン膜を形成し、次いでレーザーアニールや水素プラズマ処理等で多結晶シリコン膜に変換する方法によるのが主流であるが、このような熱またはプラズマCVD法を利用するシリコン膜の形成においては、前記(i)～(iv)などの問題がある。

【0009】

太陽電池の効率を高めるためには、まず結晶表面での光の反射ロスを低く押さえ、入射する光を有効に太陽電池に閉じこめる必要がある。その技術には、例えばテクスチャ構造による方法や反射防止膜形成による方法が一般的である。しかしながら、テクスチャ構造は単結晶膜に関しては比較的容易であるものの、多結晶シリコンウェハに均一にテクスチャ面を形成して反射ロスを低く押さえることは難しい。また、反射防止膜を形成し、光の干渉作用により反射ロスを低く押さえる方法は、CVD法により酸化チタン膜や窒化シリコン膜を形成しなければならず、効果を高めるためには多層構造にする必要があるため複雑で高価な高周波発生装置や真空装置が必要になるなどの問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の如き従来技術の欠点を解消して、所望の膜厚を有する、太陽電池用の多結晶シリコン膜を効率的且つ簡便に形成するための組成物を提供することにある。

【0011】

本発明の他の目的は、本発明の上記組成物から多結晶シリコン膜を形成する方法を提供することにある。

【0012】

本発明のさらに他の目的は、上記多結晶シリコン膜を備えた太陽電池を提供することにある。

【0013】

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるう。

10

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、下記式

$$Si_n X_m \quad \cdots (1)$$

ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、nは1以上の整数でありそしてmは(2n-2)、2nまたは(2n+2)である、

で表される高次シラン、シクロペンタシラン、ダングリングボンド密度が 1×10^{17} 個/cm³以下であるシリコン粒子および分散媒を含有することを特徴とする太陽電池用シリコン膜形成用組成物によって達成される。

【0015】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、基体上に、(a)本発明の上記組成物を塗布し次いで得られた塗膜を熱および/または光で処理することを特徴とする、多結晶シリコン膜の形成方法によって達成される。

20

【0016】

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、本発明の上記形成方法で形成された多結晶シリコン膜の少なくとも一層を太陽電池セル内に含むことを特徴とする太陽電池によって達成される。

【0017】

【発明の好ましい実施形態】

以下、本発明について詳細に説明する。先ず、太陽電池用シリコン膜形成用組成物について説明する。

30

【0018】

本発明の組成物は、式(1)で表される高次シラン、シクロペンタシラン、ダングリングボンド密度が 1×10^{17} 個/cm³以下であるシリコン粒子および分散媒を含有する。

【0019】

上記シリコン粒子としては、上記ダングリング密度を有する限りどのようなものでも使用できるが、多結晶または単結晶であり、かつ高純度であることが好ましい。このようなシリコン粒子は、例えば多結晶または単結晶シリコン塊を粉砕処理することにより製造することもできるし、シリコン加工時に発生する粉体廃棄物を収集することにより形成することもできる。ここで使用できるシリコン塊、もしくはシリコン加工時に発生する粉体廃棄物としては、高純度のi型多結晶もしくは単結晶シリコン、n型多結晶もしくは単結晶シリコンおよびp型多結晶もしくは単結晶シリコンを挙げることができる。

40

【0020】

上記のi型多結晶もしくは単結晶シリコン塊は高純度であることが好ましく、例えば純度99.99%以上のもの、さらに好ましくは純度99.9999%以上であることが好ましい。

【0021】

また上記n型多結晶もしくは単結晶シリコン塊としては、例えば窒素原子、リン原子、ヒ素原子、アンチモン原子をドーパしたものであることができる。これらのドーパ原子のうち、リン原子が好ましい。ドーパ量は、好ましくは $10^{10} \sim 10^{21}$ atom/cm³

50

程度であり、より好ましくは $10^{15} \sim 10^{20}$ 個/cm³ である。この範囲のドーパ量とすること、形成されるシリコン膜を好適な電気特性を示すn型の半導体膜とすることができる。

【0022】

上記P型多結晶もしくは単結晶シリコン塊としては、例えばホウ素原子、アルミニウム原子、ガリウム原子をドーパしたものであることができる。これらのドーパ原子のうち、ホウ素原子が好ましい。ドーパ量は、好ましくは $10^{10} \sim 10^{21}$ 個/cm³ 程度であり、より好ましくは $10^{15} \sim 10^{20}$ 個/cm³ である。この範囲のドーパ量とすること、形成されるシリコン膜を好適な電気特性を示すP型の半導体膜とすることができる。

【0023】

上記の如き多結晶もしくは単結晶シリコン塊を粉砕する際には、乾式粉砕または湿式粉砕のいずれの方法をとってもよい。乾式粉砕で適当な大きさままで予備粉砕した後、さらに本発明のシリコン膜形成用組成物に含有されるべき分散媒を使用して湿式粉砕する方法をとれば、粉砕処理終了後にそのまま本発明のシリコン膜形成用組成物の製造に使用することができる、便利である。

【0024】

上記乾式粉砕は、例えばチップクラッシャー、ハンマーククラッシャー、カッターミル等を用いて、公知の方法で実施することができる。また、粉砕するときの温度は特に制限なく、例えば $-200^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ の範囲で行うことができる。液体室素中で粉砕すると表面状態を均一に粉砕できる点および得られるシリコン微粒子のダングリングボンド密度が小さくなる点が好ましい。

【0025】

また、上記湿式粉砕は、例えばビーズミル、ボールミル、高圧液液衝突型ミル等を用いて、公知の方法で実施することができる。湿式粉砕の際に使用する媒体としては、後述の本発明の組成物に含有されるべき分散媒を使用することができる。なお、シリコン粒子の粒径は、本発明のシリコン膜形成用組成物に含有するのに好ましい粒径に調整することができる。また、シリコン粒子の形状としては特に限定されず、球状、鱗片状、立方形状、不定形状等任意の形状のものであることができる。

【0026】

上記湿式粉砕もしくは合成の後に、粒子を適当な処理に付すこと、粒子の表面をSiX_l (X=水素原子またはハロゲン原子であり好ましくは水素原子、l=1~3) にすることができる。処理法としては、例えばフッ化水素水溶液やフッ化アンモニウム水溶液を用いた電氣的、化学的もしくは光化学的条件下でのフッ化水素処理法や、また、RCA洗浄法(RCA Review, 1970 (Jun), P187参照)や、王水、硝酸等の適宜の洗浄剤を使用した洗浄法を採用することができる。これらの洗浄法は組み合わせて使用することもできる。洗浄工程を行うことで粉砕時に発生したシリコン粒子の表面に形成された酸化シリコンの層を除去することができる。これによって本発明の組成物に含有されるシリコン粒子をより高純度とすることができるほか、太陽電池特性を劣化させるダングリングボンドを低減することができる。なお、シリコン粒子の粒径は、本発明のシリコン膜形成用組成物に含有するのに好ましい粒径に調整することができる。

【0027】

一般に、ダングリングボンド密度が大きいままでは、キャリアの再結合が多く、太陽電池用途として不向きである。さらに、本発明者の研究によれば、太陽電池用途としてはダングリングボンド密度が 1×10^{17} 個/cm³ 以下であることが必要であることが判明した。ところで、シリコンを粉砕するとダングリングボンドは増加し、粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下になるまで粉砕を行うと、そのダングリングボンド密度は 1×10^{18} 個/cm³ 以上、多いときは 1×10^{19} 個/cm³ 以上になることがある。さらに、粉砕時に発生するシリコン粒子のダングリングボンドは該粒子の表面のみの存在しているわけではなく、粒子表面付近の内部にも存在していることが判明した。ダングリングボンドを所望の値まで減じ

10

20

30

40

50

るためには粒子表面を上記に記載したような方法で除去することが有効であることがわかった。例えば、フッ化水素酸と硝酸の混合水溶液を用いた処理を行うことで表面のダングリングボンドを含む層を効率よく除去することができ、その結果シリコン粒子のダングリングボンドを 1×10^{17} 個/cm³以下にすることができ、酸の濃度を調節することでシリコン表面の除去速度、効率を制御することができる。フッ化水素酸の濃度は例えば0.001～40重量%、好ましくは0.01～10重量%、さらに好ましくは0.01～5重量%である。また硝酸の濃度は例えば0.001～70重量%、好ましくは0.01～30重量%、さらに好ましくは0.01～15重量%である。酸の濃度がこの範囲を超えるような濃度の場合には洗浄する粒子の浸食が早すぎるため好ましくない。また、この範囲を超えて薄い場合は表面処理に時間がかかりすぎるため好ましくない。

10

【0028】

本発明のシリコン膜形成用組成物に含有されるべきシリコン粒子の粒径は、均一な空隙のないシリコン膜を形成するためにも、目標とする膜厚以下であり、好ましくは膜厚の1/10以下である。例えば0.01～500μm、より好ましくは0.1～100μm、最も好ましくは0.1～10μmである。粒子の粒径がこの範囲を超えて大きくなるような場合は、均一なシリコン膜が成膜できないため好ましくない。この範囲を超えて小さい場合は結晶粒界での再結合が多くなる他、後の処理が行いにくくなるため好ましくない。

【0029】

本発明のシリコン膜形成用組成物に含有される高次シランは、下記式(1)で表される。

【0030】



ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子であり、nは1以上の整数でありそしてmは(2n-2)、2nまたは(2n+2)の整数である。

【0031】

上記式(1)中のXのハロゲン原子としては、例えばフッ素、塩素および臭素を挙げることができる。

【0032】

上記高次シラン化合物は、例えば下記式(1)-1

【0033】



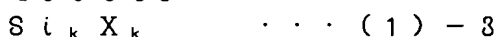
ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子でありそしてiは2～10の整数である、で表される鎖状シラン化合物、下記式(1)-2

【0034】



ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子でありそしてjは3～10の整数である、で表される環状シラン化合物 および下記式(1)-3

【0035】



ここで、Xは水素原子またはハロゲン原子でありそしてkは6～10の偶数である、で表されるかご状シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物に、150～450nmの波長の光を含む放射線を照射して得られる。

30

40

【0036】

なお、「かご状」とは、フリスマン骨格、キューバン骨格、五角柱型骨格等を含むものを意味する。

【0037】

このようなシラン化合物としては、例えばシクロペンタシラン、シクロヘキサシランおよびシリルシクロペンタシランよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が特に好ましい。

【0038】

これらのシラン化合物は、ジフェニルジクロロシランから製造されるデカフェニルシクロ

50

ペンタシランおよびドデカフェニルシクロペンタシランを経て製造することができる。

【0039】

これらのシラン化合物は単独であるいは2種以上の混合物として用いることができる。

【0040】

上記の如きシラン化合物に照射する放射線としては、例えば低圧、高圧水銀灯の他、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源とした光照射により実施することができる。これらの光源としては、好ましくは10～5,000Wの出力のものが用いられる。通常100～1,000Wで十分である。

10

【0041】

本発明の組成物には、さらに、シクロペンタシランが用いられる。上記高次シラン化合物はこのシクロペンタシランを含む溶媒に溶解した溶液として用いるのが好ましい。

【0042】

本発明のシリコン膜形成用組成物に含有される分散媒としては、上記のシリコン粒子を分散しかつシリコン粒子と反応しないものが用いられる。例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、デカン、ジシクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワランなどの炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、P-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；およびフロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなどの極性溶媒を挙げることができる。これらのうち、該溶液の安定性の点で炭化水素系溶媒が好ましい。これらの溶媒は、単独でもあるいは2種以上の混合物としても使用できる。

20

【0043】

本発明のシリコン膜形成用組成物には、本発明の目的と機能を損なわない範囲で必要に応じてさらに界面活性剤を添加することができる。このような界面活性剤は、カチオン系、アニオン系、両イオン系または非イオン系であることができる。このうち、非イオン系界面活性剤は、組成物の塗布対象物への濡れ性を良好化し、塗布した膜のレベルリング性を改良し、塗膜のぶつぶつの発生、やず肌の発生などの防止に役立つ点で好ましく使用できる。

30

【0044】

本発明のシリコン膜形成用組成物は、高次シラン、シクロペンタシラン、シリコン粒子および分散媒を、それらの合計に基づいて、高次シランは好ましくは1～50重量%、より好ましくは1～30重量%、シクロペンタシランは好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.1～10重量%、シリコン粒子は好ましくは1～60重量%、より好ましくは5～40重量%および分散媒は好ましくは10～90重量%、より好ましくは40～90重量%含有する。

40

【0045】

次に本発明のシリコン膜の形成方法について説明する。

【0046】

本発明のシリコン膜の形成方法は、例えば基体上に本発明の上記組成物を塗布し次いで得られた塗膜を熱および/または光で処理する方法である。

【0047】

基板の材質の具体例としては、ガラス、金属、プラスチック、セラミックスなどを挙げることができる。ガラスとしては、例えば石英ガラス、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラス、鉛ガラス、ランタン系ガラス等が使用できる。金属としては、例えば金、銀、銅、ニッケル

50

、シリコン、アルミニウム、鉄およびステンレス鋼などが使用できる。プラスチックとしては、例えばポリイミド、ポリエーテルスルホン、ノルボルネン系開環重合体およびその水素添加物等を使用することができる。さらにこれらの基板の形状は塊状、板状、フィルム形状などで特に制限されるものではない。

【0048】

上記のような基体上に本発明の組成物の塗膜を形成するには、例えばスプレー法、ロールコート法、カーテンコート法、スピンコート法、ワイヤーコート法、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、インクジェット法などの適宜の方法により塗布した後、分散媒を除去することにより実施することができる。

【0049】

塗膜形成は非酸化性雰囲気下で実施されることが好ましい。このような雰囲気を実現するためには、酸素、二酸化炭素等の酸化性物質を実質的に含有しない雰囲気とすればよく、具体的には、窒素、水素、希ガスおよびこれらの混合ガス中の雰囲気好ましく使用できる。

【0050】

上記分散媒除去は、室温で静置することにより分散媒が自然に蒸散するのを待ってもよいが、加熱することにより一層効果的に分散媒の除去が行える。分散媒除去において加熱する場合には、オープン、ホットプレート等の適当な加熱器具を用い、通常100～300℃程度の温度で、1～120分程度の加熱で十分である。

【0051】

塗膜の膜厚は、本発明のシリコン膜形成用組成物に含有されるシリコン粒子の粒径により異なるが、例えば0.001～10μmとすることができ、好ましくは0.01～5μm程度となるように塗布する。なお、上記膜厚は分散媒除去後の膜厚として理解されるべきである。

【0052】

上記の如く形成された塗膜は、次いで、光および／または熱処理を施されることにより多結晶シリコン膜とすることができる。

【0053】

上記光処理に際しては、可視光線、紫外線、遠紫外線その他、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光その他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源として使用することができる。これらの光源としては、好ましくは10～5,000Wの出力のものが用いられる。通常100～1,000Wで十分である。これらの光源の波長は塗膜中のポリシラン化合物が多少でも吸収するものであれば特に限定されないが170nm～600nmが好ましい。

【0054】

また、上記熱処理は、好ましくは100～1,000℃で、より好ましくは200～850℃で、さらに好ましくは250℃～500℃であり、最も好ましくは250～350℃の温度で行われる。熱処理の加熱時間は好ましくは10～120分、より好ましくは15～60分である。

【0055】

上記光処理および／または熱処理は非酸化性雰囲気下で行うことが好ましく、窒素、アルゴン、水素を含有するアルゴンあるいは水素を含有する窒素の雰囲気下で行うことがさらに好ましい。

【0056】

本発明者の研究によれば、本発明の上記シリコン膜の形成法で得られる多結晶シリコン膜と同様の性能を示す多結晶シリコン膜が下記方法(A)または(B)によっても同様に製造できることが明らかにされた。

【0057】

(A) 基体上に、上記と同じシリコン粒子と分散媒を含有する組成物の塗膜を形成し、次いで溶融結着する、多結晶シリコン膜の形成方法。

【0058】

(B) 基体上に、上記と同じシリコン粒子と分散媒を含有する組成物の塗膜を形成し、次いで、高次シランを溶媒の存在下または不存在下で塗布し、次いで熱および/または光で処理する、多結晶シリコン膜の形成方法。

【0059】

(A)の方法において、基体、シリコン粒子および分散媒としては、本発明の前記方法において用いられるものと同じものが使用できる。

【0060】

形成された塗膜は、次いで、溶融結着することにより、多結晶シリコン膜とすることができ

【0061】

ここで溶融結着とは、塗膜中に含有されるシリコン粒子の少なくとも表層部を短時間のうちに溶融させ、隣接する他のシリコン粒子と結着させることにより、全体としてシリコン膜を形成することをいう。

【0062】

このような溶融決着を行うには、例えばアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源とした光照射により実施することができる。これらの光源としては、好ましくは10～5,000Wの出力のものが用いられる。通常100～1,000Wで十分である。これらの光源の波長は170nm～600nmが好ましい。

【0063】

また、パルス幅1.5ms以下の閃光発光によっても溶融結着を実現することができる。

【0064】

閃光の照射は、閃光放電ランプ（またはフラッシュランプ）で行うことができる。閃光放電ランプとしては、例えば発光用希ガスが封入された、石英ガラスの棒状放電容器からなるものが用いられる。これらの閃光放電ランプとしては、例えば電流密度1.5～3.0kA/cm²で1回の閃光発光をするものが好ましく用いられる。その例は、例えば特開2001-185088号公報に開示されている。照射回数は1回～複数回であることができる。照射時の温度は、例えば-273℃～1,000℃の広範囲に亘ることができる。また、照射時の雰囲気は特に限定されないが、非酸化性雰囲気下で実施するのが好ましい。非酸化性雰囲気としては前記したと同様の雰囲気が用いられる。

【0065】

上記(B)の方法において、使用できる基体、および基体上にシリコン粒子と分散媒を含有する組成物の塗膜を形成する方法については(A)の方法の場合と同様である。

【0066】

次いで、上記の塗膜上に、例えば前記式(1)-1で表される鎖状シラン化合物、前記式(1)-2で表される環状シラン化合物および前記式(1)-3で表されるかご状シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物、または上記シラン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のシラン化合物に150～450nmの波長光を含む放射線を照射して得られる高次シランを溶媒の存在下または不存在下で塗布する。上記シラン化合物としては、シクロペンタシラン、シクロヘキサシランおよびシリルシクロペンタシランよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物が好ましい。

【0067】

上記シラン化合物を塗布する際に使用できる溶媒としては、前述した本発明のシリコン膜形成用組成物が含有することのできる分散媒と同様のものを使用することができる。溶媒を使用する場合、溶液中のシラン化合物の濃度は1～30質量%とすることができる。

【0068】

10

20

30

40

50

このような組成物を塗布する際には、上記(A)の方法において、シリコン粒子および分散媒を含有する組成物を塗布する場合と同様に実施することができる。

【0069】

シラン化合物の塗布量は、溶媒除去後に少なくともすべてのシリコン粒子がシラン化合物に埋没する量とすることが好ましい。

【0070】

上記の如く形成された塗膜は、次いで、光および/または熱処理を施されることにより多結晶シリコン膜とすることができる。光および/または熱処理に際しては、本発明方法の場合と同様の条件で実施することができる。

【0071】

さらに、上述の多結晶シリコン膜を用いて太陽電池を形成することができる。

【0072】

本発明の多結晶シリコン膜を用いた太陽電池に用いることができる基板としては、太陽電池全体を支持し、補強するものであれば特に限定されるものではなく、透明であるもの、例えば、例えば、ガラス、プラスチック等はスーパーストレート型の太陽電池に、金属、セラミック等はサブストレート型太陽電池の基板として使用し得る。また、ステンレス鋼(SUS)、アルミニウム等の金属、セラミックス等を単独または積層構造で用いることができる。また、基板の利用態様に依りて、表面に凹凸を有していても良いし、さらに絶縁膜、導電膜、バッファ層等またはこれらが組み合わされて形成されていてもよい。

【0073】

スーパーストレート型太陽電池において、透明基板上に形成される透明導電層としては、特に限定されるものではなく、例えば、 SnO_2 、 InO_3 、 ZnO 、ITO等の透明導電材等の単層または積層層により形成することができる。透明導電層は、抵抗率を低減すると言う観点から、不純物が含有されていてもよいし、光を散乱させるために凹凸が設けられていてもよい。この場合の不純物は、ガリウムやアルミニウム等のIII族元素が挙げられる。その濃度は、例えば、 $5 \times 10^{20} \sim 5 \times 10^{21}$ 個/ cm^3 が、凹凸高さとしては $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度が挙げられる。透明導電層の膜厚は、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ が挙げられる。これは基板上に、スパッタ法、真空蒸着法、EB蒸着法、常圧CVD法、減圧CVD法、ソルゲル法、電析法等によって形成することができる。なかでも、透明導電層の透過率や抵抗率を多結晶シリコン太陽電池に適したものに制御しやすいことからスパッタ法が好ましい。

【0074】

次に、透明導電層上に形成される光電変換層は、シリコン膜のPin接合、もしくは、Pn接合で形成される。ここで、Pin接合の場合、それぞれ、P層を好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、i層は好ましくは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、n層は好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の厚さとなるように積層する。

【0075】

また、Pn接合の場合、太陽電池の発電層として使用するP層もしくはn層を、好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、発電層として使用しないP層もしくはn層を好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の厚さとなるように積層する。

【0076】

P層、i層、n層はそれぞれ上述の多結晶シリコン膜形成方法を用いて形成してもよいし、いずれかの層を不純物拡散、もしくは、プラズマCVD法を用いて形成してもよい。また、プラズマCVD法により形成されるP層およびn層は多結晶シリコン膜に限られるものではなく、アモルファスシリコン膜および微結晶シリコン膜で形成されてもよいし、各層の界面にバッファ層を挿入してもよい。なお、不純物拡散およびプラズマCVD法による不純物層の形成工程は当該分野で公知の材料、条件を組み合わせで適宜設定することができる。

10

20

30

40

50

【0077】

このとき、発電層として用いられるi層およびp層またはn層に含まれる不純物のドーパ量は、好ましくは $10^{10} \sim 10^{18}$ atom/cm³程度であり、より好ましくは $10^{10} \sim 10^{17}$ atom/cm³である。

【0078】

発電層として使用しないp層およびn層に含まれる不純物のドーパ量は、好ましくは $10^{19} \sim 10^{21}$ atom/cm³程度であり、より好ましくは $10^{20} \sim 10^{21}$ atom/cm³である。

【0079】

また、上述の多結晶シリコン膜形成法に用いられるシリコン粒子の粒径は、太陽光の散乱による光閉じこめ効果を高めるため、太陽光の波長と同じサイズの0.35～2.0μmのものが少なくとも5%以上、好ましくは20%以上、もっとも好ましくは40%以上含むことが望ましい。含有量がこの範囲を超えて小さい場合は太陽光の散乱による光閉じこめ効果が少なくなるため好ましくない。

【0080】

最後に、裏面電極を、Ag、Al、Cu、Au、Ni、Cr、W、Ti、Pt、Fe、Mo等の材料を用いて、スパッタ法や真空蒸着法により、厚さ数100nm～1μm程度の金属膜の単層、あるいは複数の金属膜を積層することで太陽電池が形成できる。

【0081】

また、サブストレート型太陽電池の場合は上述の太陽電池形成手順と逆に裏面反射層を形成した基板上に光電変換層を形成し、光電変換層の上部に透明導電層および集電極であるAg等の金属膜を積層することで太陽電池が形成できる。

【0082】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳述する。本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0083】

合成例1

温度計、冷却コンデンサー、滴下ロートおよび装置を取り付けた内容量が3Lの4つ口フラスコ内をアルゴンガスで置換した後、乾燥したテトラヒドロフラン1Lとリチウム金属18.3gを仕込み、アルゴンガスでバブリングした。この懸濁液を0℃でしなからジフェニルジクロロシラン333gを滴下ロートより添加し、滴下終了後、室温下でリチウム金属が完全に消失するまでさらに12時間続けた。反応混合物を5Lの氷水に注ぎ、反応生成物を沈殿させた。この沈殿物を別し、水でよく洗した後シクロヘキサンで洗し、真空乾燥することにより白色固体140gを得た。この白色固体100gと乾燥したシクロヘキサン1.000mLを2Lのフラスコに仕込み、塩化アルミニウム4gを加え、しなから室温下で乾燥した塩化水素ガスを8時間バブリングした。ここで別途に、水素化リチウムアルミニウム40gとジエチルエーテル400mLを3Lのフラスコに仕込み、アルゴン雰囲気下、0℃でしなから上記反応混合物を加え、同温度にて1時間攪後さらに室温で12時間攪続けた。反応混合物より副生物を除去した後、70℃、10mmHgで減圧蒸留を行ったところ、無色の液体が10g得られた。このものはIR、¹H-NMR、²⁹Si-NMR、GC-MSの各スペクトルより、シクロペンタシランであることが判った。このシクロペンタシラン10gを100mLのフラスコに入れアルゴン雰囲気下、しなから500Wの高圧水銀灯を20分間照射した後、キシレン90gで希釈すると白色沈殿が生じるが、沈殿物を過してキシレン可溶性のシラン系塗布液を調整した。この溶液中のシクロペンタシラン濃度を測定したところ、1重量%であった。

【0084】

実施例1

単結晶シリコン塊（抵抗率 $2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ）を乾式粉碎した平均粒径100μmのシリ

10

20

30

40

50

コン粉を王水で洗浄後、さらに1%濃度のフッ化水素酸で洗浄したもの60gと超純水340gを窒化シリコン製のビーズミルに仕込み、窒素雰囲気中、60℃で50分間湿式粉碎し、シリコン微粒子を得た。この分散液にフッ化水素水溶液(48重量%品)を8.3gと硝酸水溶液(70重量%品)を17.1g加えて2時間放置後、別し、超純水にて良く水洗して乾燥させた(なお、処理後の粒子の平均粒径(メディアン径)は0.97 μm であり、0.35~2 μm の粒径のものを42%含む。粒径分布を図1に示す)。乾燥後の粒子を窒素雰囲気中で脱気したキシレンにて15重量%濃度になるよう調整し、ワイヤコーターを用いて石英基板に塗布し200℃で30分間乾燥してシリコン微粒子からなる膜を形成した。さらにこの塗膜上の上記合成例1で得られた塗布液をディップコーターで塗布し200℃で30分間乾燥後、さらに400℃で30分間焼成しシリコン微粒子を連結させた。かくして得られたシリコン膜の膜厚は5.4 μm であった。シリコン膜の密着性について著盤目剥離試験を行ったところ、100/100と良好であった。また、このシリコン膜のXRD分析では、28.5°に(111)、47.4°に(220)、56.3°に(311)、69.3°に(400)に帰属されるピークを示し多結晶体であることが判った。またESCA分析では99eVに金属Siに帰属されるピークが観察され、表面のダングリングボンド(以下DBという)をESR測定により確認したところ、 8.8×10^{16} 個/cm³であった。このシリコン膜の抵抗率は $1.5 \times 10^4 \Omega \text{cm}$ であった。明暗時の電流測定を行ったところ、 $\sigma_{\text{Dark}} = 5.1 \times 10^{-8} \text{S/cm}$ 、 $\sigma_{\text{Photo}} = 4.4 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ となった。

【0085】

実施例2

実施例1で行った窒化シリコン製のビーズミルを用いた粉碎後のフッ化水素水溶液と硝酸水溶液での処理時間を変えたときの、粒径とDB密度を表1に示す。

【0086】

【表1】

処理時間	粒子の粒径 (μm)	DB密度 (個/cm ³)
0	0.17	5.4×10^{18}
10分	0.169	4.0×10^{18}
30分	0.164	7.5×10^{17}
1時間	0.158	2.1×10^{17}
2時間	0.150	8.8×10^{16}

【0087】

実施例3

実施例1で用いた単結晶シリコン塊の替わりにリン原子を 10^{17}atom/cm^3 の濃度でドーピングしたn型のシリコン塊(抵抗率0.1 Ωcm)を用いて、他は実施例1と同様にしてシリコン膜を形成した。得られたシリコン膜の膜厚は5.7 μm で、密着性評価について著盤目剥離試験を行ったところ、100/100と良好であった。また、このシリコン膜の抵抗率は $1.5 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ であった。

【0088】

実施例4

実施例3で用いたn型のシリコン塊に替えてホウ素原子を 10^{18}atom/cm^3 の濃

度ドーピングしたP型のシリコン塊（抵抗率 $0.5 \Omega \text{cm}$ ）を用いて、他は実施例1と同様にしてシリコン膜を形成した。得られたシリコン膜の膜厚は $6.0 \mu\text{m}$ で、密着性評価について蒼盤目剥離試験を行ったところ、 $100/100$ と良好であった。また、このシリコン膜の抵抗率は $8.1 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ であった。

【0089】

実施例5

実施例1と同様にして、シリコン単結晶インゴット（抵抗率 $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ ）を乾式粉碎後、窒化シリコン製のビーズミルに仕込み、窒素雰囲気中湿式粉碎、次いでフッ化水素酸水溶液、硝酸水溶液にて洗浄、乾燥、キシレン添加の工程を行い、平均粒子径 $0.15 \mu\text{m}$ のシリコン微粒子のキシレン分散液を得た。この分散液を窒素雰囲気中でワイヤコーターを用いてガラス基板に塗布し 200°C で30分間乾燥してシリコン微粒子からなる膜を形成した。このシリコン膜に波長 308nm のXeClのエキシマレーザー光を $3.700 \text{J}/\text{m}^2$ 照射してシリコン微粒子を溶融結着させた。レーザー照射後のシリコン膜の膜厚は $5.0 \mu\text{m}$ で、密着性について蒼盤目剥離試験を行ったところ $100/100$ と良好であった。また、このシリコン膜の抵抗率は $1.5 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ であった。

【0090】

実施例6

実施例4のXeClのエキシマレーザーに替えて、キセノンガスを封入したフラッシュランプをパルス幅 0.5ms で $300.000 \text{J}/\text{m}^2$ 照射してシリコン微粒子を溶融結着させた。レーザー照射後のシリコン膜の膜厚は $5.5 \mu\text{m}$ で、密着性について蒼盤目剥離試験を行ったところ、 $100/100$ と良好であった。また、このシリコン膜の抵抗率は $1.0 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ であった。

【0091】

実施例7

厚さ 1mm のガラス基板上に裏面反射層としてAg $0.5 \mu\text{m}$ とZnO $0.05 \mu\text{m}$ をスパッタ法で積層して形成したものを基板として使用し、該基板上に実施例1と同様にしてp型結晶シリコン膜、i型結晶シリコン膜、n型結晶シリコン膜の順に積層した。

【0092】

なお、P層、i層、n層は、それぞれ、表2に示すシリコン微粒子を2時間エッチングして使用し、設定膜厚に応じてディップコートの変更に実施例1と同一条件で製膜を実施した。なお、P層およびn層の製膜に使用したシリコン粒子はi層製膜時に使用したシリコン粒子と同一条件で形成したシリコン粒子から $0.05 \mu\text{m}$ 以上の粒子を取り除いたものを使用した。

【0093】

製膜後に断面の厚さを測定したところ各層の平均厚さはP層が $0.1 \mu\text{m}$ 、i層が $5 \mu\text{m}$ 、n層が $0.1 \mu\text{m}$ であった。なお、i層製膜時に使用したシリコン微粒子中には $0.35 \sim 2 \mu\text{m}$ の粒径のものを42%含まれていた。

【0094】

【表2】

	粒子の粒径 (μm)	不純物ドーブ濃度 (cm^{-3})
p層	<0.05	8.6×10^{20}
i層	0.17	なし
n層	<0.05	5.3×10^{20}

10

20

30

40

50

【0095】

次に、ITOを光入射側の透明導電膜として $0.1\mu\text{m}$ 、集電極としてA θ 櫛型電極 $0.5\mu\text{m}$ をスパッタ法で製膜して太陽電池を作成した。

得られた太陽電池セルの電気特性は $I_{SC}=25.2\text{mA}$ 、 $V_{OC}=0.55\text{V}$ 、 $F.F.=0.73$ 、 $eff.=10.1\%$ となった。

【0096】

実施例8

ステンレス製ジャーの中に液体窒素を入れ、その中に単結晶シリコン塊（抵抗率 $2\text{K}\Omega\text{cm}$ ）をステンレス棒で粉碎した。十分、粉碎した後、窒素下でステンレス製を用いて粉碎物を分けした。得られたシリコン微粒子の粒径とDB密度を表3に示した。

【0097】

【表3】

粒子の粒径 (μm)	DB密度 (個/ cm^3)
30~100	7.9×10^{15}
10~30	9.7×10^{15}
<10	2.1×10^{16}

【0098】

上記 $<10\mu\text{m}$ 以下のシリコン粒子16 θ を脱水脱気したキシレン84 θ に分散し、さらに合成例1で得られたキシレン可溶性のシラン溶液15 θ を加えて塗布液を調整した。この塗布液を窒素雰囲気中で、予め 0.1% フッ酸で自然酸化膜を除去した抵抗率 $0.1\Omega\text{cm}$ のN型シリコン基板上にワイヤコーターにて膜厚 $10\mu\text{m}$ に塗布したものを 150°C で30分間加熱し、さらに 300°C で1時間加熱処理を施してシリコン粒子を結着させた。かくして得られた基板の塗布膜上にさらにシランガスとホランガスを用いてアラズマCVDにてホウ素をドーパされたシリコン膜を形成し、 $n-i-p$ 型の太陽電池セルを作製した。得られたセルを $AM1.5(100\text{mW}/\text{cm}^2)$ の疑似太陽光を照射して太陽電池特性を評価したところ、開放電圧 $=0.48\text{V}$ 、短絡電流 $=18\text{mA}/\text{cm}^2$ 、フルファクター $=0.35$ 、変換効率 $=3.5\%$ であった。

【0099】

比較例1

i層製膜時のシリコン微粒子のエッチングを実施しない以外には実施例7と同様にして太陽電池を作成した。なお、得られた太陽電池セルの電気特性は $I_{SC}=22.3\text{mA}$ 、 $V_{OC}=0.48\text{V}$ 、 $F.F.=0.66$ 、 $eff.=7.06\%$ となった。

【0100】

表3よりシリコン粒子のDB密度が多いために実施例7と比較して特性が低下しているものと予想される。

【0101】

比較例2

i層製膜時に使用するシリコン微粒子のエッチングを1時間にすると以外には実施例7と同様にして太陽電池を作成した。なお、得られた太陽電池セルの電気特性は $I_{SC}=24.0\text{mA}$ 、 $V_{OC}=0.52\text{V}$ 、 $F.F.=0.70$ 、 $eff.=8.74\%$ となった。

【0102】

表3より比較例1よりDB密度は少ないが、DB密度が $1e+17$ 個/ cm^3 以上であるため、十分な太陽電池特性が得られていないものと予想される。

【0103】

比較例3

i層製膜時に使用するシリコン微粒子として $0.05\mu\text{m}$ 以上の取り除いたものを使用す

10

20

30

40

50

る以外には実施例7と同様にして太陽電池を作成した。このとき、i層製膜時に使用したシリコン微粒子中には $0.35 \sim 2 \mu\text{m}$ の粒径のものは1%以下であった。なお、得られた太陽電池セルの電気特性は $I_{SC} = 23.3 \text{ mA}$ 、 $V_{OC} = 0.53 \text{ V}$ 、 $F.F. = 0.72$ 、 $eff. = 8.89\%$ となった。

【0104】

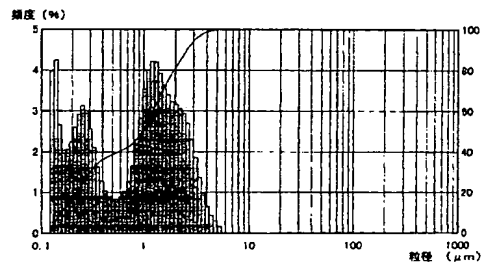
実施例7と比較して I_{SC} のみ大きく低下していることから光閉じ込め効果が減少し、太陽電池特性が低下しているものと予想される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で用いたシリコン粒子の粒度分布。

【図1】

図1



フロントページの続き

- (72)発明者 加藤 仁史
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
- (72)発明者 早川 尚志
大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 山本 浩史
大阪府大阪市阿倍野区長池町2番22号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 遠藤 昌之
神奈川県川崎市川崎区南渡田町1番地1号 株式会社国際基盤材料研究所内
- (72)発明者 竹内 安正
神奈川県川崎市川崎区南渡田町1番地1号 株式会社国際基盤材料研究所内
- Fターム(参考) 4G072 AA01 BB09 BB12 GG03 HH01 HH03 JJ13 JJ16 JJ18 LL15
MM26 NN21 QQ06 UU02
4J038 AA011 HA066 HA436 KA06 PA17 PA19 PC02 PC03 PC08
5F051 AA03 CB04 CB13 CB25 CB29 DA04
5F052 AA02 AA24 AA25 BB01 BB02 BB06 BB07 CA04 CA07 CA10
DA01 EA13 JA09
5F053 AA50 BB09 DD01 FF01 GG02 HH10 LL05 RR05

